

POLYOLEFIN COMPOSITION

Patent Number: JP63033441
Publication date: 1988-02-13
Inventor(s): WAKABAYASHI HIROYUKI; others: 05
Applicant(s): NIPPON DENSO CO LTD; others: 01
Requested Patent: JP63033441
Application Number: JP19860175216 19860725
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:The titled composition providing injection-molded articles having improved appearance, showing improved fluidity, fiber dispersibility and mold releasability free from problem of smell, comprising a polyolefin, vegetable fiber of fibrillated cellulose and a specific amount of polyolefin wax.

CONSTITUTION:The aimed composition comprising (A) a polyolefin (preferably polymer consisting essentially of propylene), (B) vegetable fiber consisting essentially of fibrillated cellulose (e.g. fiber obtained by opening and fibrillating old newspaper, waste paper, etc.) and (C) 0.5-20pts.wt., preferably 3-10pts.wt. based on 100pts.wt. total amounts of the components A+B of polyolefin wax (preferably PE wax or PP wax having 1,000-6,000 number-average molecular weight). The amount of the component B blended is preferably 10-60pts.wt. based on total amounts of the components A+B.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-33441

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)2月13日
C 08 L 23/00 LCA A-6609-4J
LCD B-6609-4J
// (C 08 L 23/00
1:02) 6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン組成物

⑮ 特 願 昭61-175216

⑯ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑰ 発 明 者	若 林 宏 之	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者	加 藤 文 夫	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑲ 発 明 者	松 原 保	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑳ 発 明 者	鳴 川 喜 代 忠	埼玉県所沢市下富1256番地14	
㉑ 発 明 者	島 田 政 吉	埼玉県和光市本町31番地2-1215	
㉒ 発 明 者	山 本 登	東京都練馬区早宮1-52番13-101号	
㉓ 出 願 人	日本電装株式会社	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	
㉔ 出 願 人	東燃石油化学株式会社	東京都中央区築地4丁目1番1号	
㉕ 代 理 人	弁理士 高石 橋馬		

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ポリオレフィンと、

(b) 繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維と、

(c) 前記ポリオレフィンと前記植物繊維との合計100重量部に対して、0.5～20重量部のポリオレフィンワックスとを

含有することを特徴とするポリオレフィン組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィンワックスがポリエチレンワックスまたはポリプロピレンワックスであることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(3) 特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィンワックスの含有量が3～10重量部であるこ

とを特徴とするポリオレフィン組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載のポリオレフィン組成物において、前記植物繊維はポリオレフィンと前記植物繊維との合計に対して10～60重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(5) 特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィンはポリオレフィン系接着性樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン組成物。

(6) 特許請求の範囲第5項に記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィン系接着性樹脂は(a) ポリオレフィンに不飽和カルボン酸またはその誘導体を付加反応させた変性ポリオレフィン、(b) オレフィンと不飽和酸またはその誘導体との共重合体、および(c) オレフィンとビニルエステルとの共重合体の少なくとも1種であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(7) 特許請求の範囲第6項に記載のポリオレフィン組成物において、前記変性ポリオレフィン中

の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は0.02～2重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(8) 特許請求の範囲第6項に記載のポリオレフィン組成物において、前記オレフィンと不飽和酸またはその誘導体との共重合体中の不飽和酸またはその誘導体の含有量は1～50重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(9) 特許請求の範囲第6項に記載のポリオレフィン組成物において、前記オレフィンとビニルエステルとの共重合体中のビニルエステルの含有量は1～50重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を含有する、流動性、繊維分散性および離型性が改良された成形用ポリオレフィン組成物に関する。

〔従来の技術〕

割れ等の問題を起こす。また植物繊維の分散も余り良くないので、混練時に摩擦発熱により故紙や紙くずの熱分解が起こり異臭を発生する。この異臭の原因は熱分解により発生したアルデヒド類、アルコール類、有機酸類、ケトン類等であると考えられる。消臭方法としては、パウダー状のポリオレフィン組成物を成形する際に、成形機のベント孔より真空ポンプにより吸引して発臭物質を系外へ除去する方法や、少量の水を同時に添加して水蒸気とともに発臭物質を系外へ除去する方法等があるが、このような方法では充分満足のゆく臭気レベルの成形品を得ることはできない。さらに、分散性が劣るために成形品の外観にザラツキ等が認められる。

従って本発明の目的は、上記問題点のない繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を含有するポリオレフィン組成物を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはこの目的に鑑み鋭意検討を行った結果、故紙等のセルロース系充填材を含んだポ

リアプロピレン等のポリオレフィンに優れた機械的特性及び成形性を有し、射出成形品、押出し成形品等に広く利用されている。

このようなポリオレフィンの機械的強度を向上させるために種々の充填材や添加剤が添加されている。特に機械的強度、加工性および寸法安定性の改良のために、破砕チップ、パルプ、木粉、もみがら、故紙等のセルロース系充填材の配合が提案されている。例えば特開昭60-158236号は化学変性ポリオレフィンを含むポリオレフィン系樹脂に繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物を開示している。

上記のセルロース系充填材のうち、特に故紙や紙くずは比較的安価な成形用ポリオレフィン組成物を得る充填材として極めて有効である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、セルロース系充填材をポリオレフィンに配合すると、得られた組成物は加工時の流動性及び離型性が悪く、充填不足や離型時の

ポリオレフィン組成物にポリオレフィンワックスを配合することにより、流動性、離型性及び分散性の改良された組成物が得られることを発見し、本発明に想到した。

すなわち、本発明のポリオレフィン組成物は(a)ポリオレフィンと、(b)繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維と、(c)前記ポリオレフィンと前記植物繊維との合計100重量部に対して、0.5～20重量部のポリオレフィンワックスとを含有することを特徴とする。

本発明で用いることのできるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、もしくはこれらの α -オレフィンの2種以上の共重合体をあげることができる。上記のポリオレフィンのうちでは、ポリプロピレンやプロピレンとエチレンもしくは他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体等プロピレンを主

成分とする重合体が好ましい。またポリオレフィンにはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのエラストマーを混合することができる。

なおポリオレフィン自身は無極性であるので、親水性のセルロースを主体とする植物繊維との親和性を増し、強度のある組成物にするために、ポリオレフィン系の接着性樹脂を添加することができる。ポリオレフィン系の接着性樹脂としては、(a) ポリオレフィンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を付加反応させた変性ポリオレフィン、(b) オレフィンと不飽和酸もしくはその誘導体との共重合体、および(c) オレフィンとビニルエステルとの共重合体があげられる。

変性ポリオレフィンの骨格をなすポリオレフィンとしては、前記のポリオレフィンを用いることができる。またポリオレフィンの変性に用いる不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、エンドービ

-シクロ[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンドービスシクロ[2, 2, 1]-1, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロロ-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等があげられる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステルがあげられ、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、エンドービスシクロ[2, 2, 1]-1, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロロ-5-ヘプテン-2, 3-無水ジカルボン酸、エンドービスシクロ[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-無水ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-無水ジカルボン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸エステル(モノエステル、ジエステル)等があげられる。

変性ポリオレフィン中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、ポリオレフィン骨格に対して0.02~2重量%、好ましくは0.05

~1重量%である。

ポリオレフィンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を付加反応させるには、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体に有機過酸化物等の反応開始剤を添加して予め混合した後、溶融混練することによって得られる。

不飽和酸またはその誘導体、もしくはビニルエステルと共重合するオレフィンとして、種々のものを使用することができるが、エチレンまたはプロピレンが好ましい。エチレンまたはプロピレンと共重合する不飽和酸としては上記のアクリル酸類が好ましく、誘導体としてはその酸無水物が好ましい。またビニルエステルは一般式 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ で表され、Rはアルキル基等である。好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等であり、特に酢酸ビニルが好ましい。従って、望ましい共重合体としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共

重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等があげられる。

上記共重合体はランダムまたはブロック共重合体のいずれでもよい。共重合体中の不飽和酸またはその誘導体、もしくはビニルエステルの含有量は共重合体に対して1~50重量%、好ましくは3~40重量%である。

なお以上の通りであるので、本明細書において用語「ポリオレフィン」は、オレフィンの単独重合体、2種以上のオレフィンの共重合体、オレフィン系エラストマー及びポリオレフィン系接着性樹脂を含むもので、一般にオレフィンを主体とする重合体と解すべきである。ポリオレフィン系接着性樹脂は全ポリオレフィンに対して、3~90重量%であるのが好ましく、特に好ましくは10~30重量%である。

本発明で用いる繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維としては、故紙、紙屑等を十分に解繊し繊維化したものをあげることができる。機械的強度、成形加工性の向上したポリオレフィン

組成物を得るためには、セルロースを主体とする植物繊維はポリオレフィンと植物繊維との合計に対して10～60重量%である。10重量%未満では強度、剛性および耐熱性等の点でセルロースによる補強効果が不十分であり、また60重量%を超えると強度的にもろくなり、流動性も悪くなり、実用性に乏しい。好ましい植物繊維の添加量は15～50重量%である。

本発明において、流動性、離型性及び分散性を改良するために添加するポリオレフィンワックスとしては、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスが好ましい。これらのポリオレフィンワックスは低分子量を有し、例えばその数平均分子量は1000～6000の範囲が好ましい。数平均分子量が1000未満の場合、比較的多量に添加するとポリオレフィン組成物の機械的特性が低下する。一方数平均分子量が6000を超えると流動性の改良効果が低くなる。

ポリオレフィンワックスの添加量は、ポリオレフィンと植物繊維との合計100重量部に対して、

ベンジル)、ベンゼン、トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等がある。

チオエステル系酸化防止剤としては、ジラウリル-チオ-ジプロピオネート、ジステアリル-チオ-ジプロピオネート、ラウリルステアリル-チオ-ジプロピオネート、ジミリスチル-チオ-ジプロピオネート、テトラキス(メチレン-3-ドデシル-チオ-プロピオネート)メタン、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)等がある。

抗酸化剤の添加量はポリオレフィン-植物繊維混合物100重量部に対して0.05～5.0重量部、好ましくは0.1～2.0重量部である。

さらに成形品の外装美観の向上のために各種顔料および無機充填剤を配合したり、難燃剤等を配合したりすることができる。

0.5～20重量部の範囲である。0.5重量部未満では流動性、離型性及び分散性の改良効果がほとんどなく、20重量部を超えると得られる成形品の機械的特性が低下する。好ましいポリオレフィンワックスの添加量は3～10重量部である。

また本発明のポリオレフィン組成物には適宜抗酸化剤を添加する。本発明のポリオレフィン組成物に添加しうる抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびチオエステル系酸化防止剤がある。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、*n*-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ

本発明の組成物は、一輪押出機、二輪押出機、バンバリーミキサーロール、プラバンダー、ニーダー等の混練機またはヘンシェルミキサー等の混合機を用いて、加熱溶融状態で混練することによって得られるが、セルロース繊維の特徴を十分に発揮させるために、繊維の分散が良好でかつ繊維の破裂や炭化を起こさせない方法が望ましい。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

なお、各実施例における試験法は次の通りである。

成形品外観：◎：非常に良い。

○：良い。

×：悪い。

臭気試験：成形時に溶融組成物から発生する臭気及び成形品の臭気を次の3段階で判別。

◎：刺激臭がほとんどしない。

○：刺激臭が少ない。

×：刺激臭が著しい。

メルトインデックス: J I S K 7 2 1 0
 引張強度 : J I S K 7 1 1 3 - 7 1
 曲げ弾性率 : J I S K 7 2 0 3 - 7 3
 アイソット衝撃強さ
 : J I S K 7 1 1 0

実施例 1 ~ 9

ポリオレフィンとしてプロピレン-エチレン-ランダム共重合体(エチレン含量2%, MFR 30)56重量%と、接着性樹脂の変性ポリオレフィンとしてプロピレン-エチレンブロック共重合体の無水マレイン酸変性物(酸付加量0.15重量%)14重量%と、あらかじめ細分化した新聞紙30重量%とからなる混合物100重量部に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.1重量部、および第1表に示すポリオレフィンワックスを添加し、加熱ミキサー中で解繊混練を行った。

解繊混練された混合物を冷却粉碎し、造粒品とした。この造粒品を射出成形機により、物性試験

片を作成し、物性を測定した。またカーエアコン用ヒーターケースを作成し、成形品の外観、成形時の臭いおよび成形品の臭いの評価を行った。その結果を第1表に示す。

比較例 1 ~ 4

ポリオレフィンワックスを添加しないか本発明の範囲外の量を添加した以外は実施例1と同じ操作を繰り返して試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

NO.	ポリオレフィン ワックス		物 性				成形品 の外観	臭気試験	
	種類	重量部	MI (g/10分)	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)		成形時 の臭い	成形品 の臭い
実 施 例	1	LDPP	0.5	0.8	470	27,300	3.4	○	○
	2	"	5	1.0	490	28,900	3.5	○	○
	3	"	10	1.5	475	27,500	3.5	◎	◎
	4	"	20	2.2	470	26,800	3.3	○	◎
	5	LDPE-1	5	1.5	485	29,100	3.5	○	○
	6	LDPE-2	5	1.2	490	29,300	3.6	○	○
	7	LDPE-3	5	1.5	490	29,400	3.4	○	○
	8	OLDPE	5	1.6	495	29,300	3.7	○	○
	9	"	10	1.7	497	29,500	3.9	◎	◎
比 較 例	1	-	-	0.5	450	26,400	3.3	×	×
	2	LDPP	0.2	0.5	455	26,700	3.4	×	×
	3	"	25	3.5	390	26,100	2.7	◎	○
	4	LDPE-1	25	5.3	385	21,000	2.6	◎	○

(注) LDPP : 低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業(株)製“ビスコール550P”)
 LDPE-1: 低分子量ポリエチレン-1 (" "サンワックス151P”)
 LDPE-2: 低分子量ポリエチレン-2 (" "サンワックス161P”)
 LDPE-3: 低分子量ポリエチレン-3 (アライドコーポレーション製“AC-ポリエチレン615”)
 OLDPE : 酸化低分子量ポリエチレン (" "AC-ポリエチレン580”)

実施例 10～16

ポリオレフィンとしてプロピレンホモ重合体 (MFR 20: H-PP)、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (エチレン含量 7.7%, MFR 15: B-PP)、高密度ポリエチレン (MI 12: HDPE) およびエチレン-プロピレン共重合体ゴム (ムーニー粘度 $ML_{1+8}(127^{\circ}\text{C}) 20$: EPR)、接着性樹脂としてプロピレン-エチレンブロック共重合体の無水マレイン酸変性物 (酸付加量 0.15 重量%; CMP)、およびあらかじめ細分化した新聞紙を第 2 表に示す割合で混合した混合物 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤としてテトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン 0.1 重量部、および低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業 (株) 製 “ビスコール 550-P”; ワックス) 5 重量部を添加し、実施例 1 と同様にして試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第 2 表に示す。

比較例 5～8

実施例 10～16 と同様のポリオレフィンにワックスを加えない場合についても同様の試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	NO.	組 成 物 (重量%)							成形品 の外観	臭気試験		物 性			
		H-PP	B-PP	HDPE	EPR	CMP	EVA	新聞紙		成形時 の臭い	成形品 の臭い	MI (g/10 分)	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)
実 施 例	10	56	—	—	—	14	—	30	○	○	○	0.2	540	34,200	1.5
	11	—	56	—	—	14	—	30	○	○	○	0.5	520	31,500	3.9
	12	—	—	56	—	14	—	30	○	○	○	5.7	490	29,100	4.7
	13	44.8	—	—	11.2	14	—	30	○	○	○	0.2	450	21,000	13.2
	14	—	65	—	—	—	10	25	○	○	○	0.3	450	30,900	4.2
	15	—	85	—	—	—	5	10	○	○	○	5.0	385	21,000	5.4
	16	—	40	—	—	—	10	50	○	○	○	0.2	490	43,500	3.7
比 較 例	5	56	—	—	—	14	—	30	×	×	×	0.1	500	31,400	1.2
	6	—	56	—	—	14	—	30	×	×	×	0.2	480	28,700	3.6
	7	—	—	56	—	14	—	30	×	×	×	2.5	460	27,200	4.3
	8	44.8	—	—	11.2	14	—	30	×	×	×	0.1	420	18,500	10.4

実施例 17

ポリオレフィンとしてプロピレン-エチレンランダム共重合体（エチレン含量2%、MFR30）70重量%とあらかじめ細分化した新聞紙30重量%とからなる混合物100重量部に、実施例9と同様の添加剤及びポリオレフィンワックスを添加し、同様の試験片を作成して実施例1と同様に物性及び外観を測定した。その結果、MIは0.8g/10分、引張強度は490kg/cm²、曲げ弾性率は29,000kg/cm²、アイゾット衝撃強度は3.5kg・cm/cm、成形品の外観は非常に良好、成形時の臭いおよび成形品の臭いはほとんどなかった。

〔発明の効果〕

本発明のポリオレフィン組成物は、繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維がポリオレフィン系接着性樹脂を介してポリオレフィンに極めて良好に分散し、かつセルロースとポリオレフィンとの接着性が向上したために機械的特性のすぐれた組成物である。また加工時の流動性、離型

性および分散性が改良されたので、成形が容易となるだけでなく、成形品の外観も良好となり、離型割れ等の問題も解消された。また臭気の問題も解消された。このため本発明のポリオレフィン組成物は、特に自動車の空調ユニットケース等の大型薄肉の射出成形品に有利である。

出願代理人 弁理士 高 石 橋 馬